

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В RbNiF_3 МЕТОДОМ ЯМР

Г. А. Смоленский, М. П. Петров, В. В. Москалев, В. С. Львов,
В. С. Касперович и Е. В. Жирнова

Исследованы угловые и температурные зависимости спектров ЯМР фтора в RbNiF_3 . Установлено наличие 90- и 180°-связей $\text{Ni}-\text{F}-\text{Ni}$, приводящих соответственно к ферро- и антиферромагнитному обменно-му взаимодействию.

Показано, что в парамагнитной фазе при наличии внешнего магнитного поля существуют две противоположно направленные магнитные подрешетки. Эта ориентация магнитных моментов обусловлена антиферромагнитным обменным взаимодействием между неэквивалентными подрешетками ионов никеля.

Большинство фторидов $\text{Me}^+\text{Me}^{2+}\text{F}_3$ (здесь Me^+ — немагнитные, а Me^{2+} — магнитные ионы) кристаллизуются в структуре типа перовскита и являются антиферромагнетиками. В отличие от других фторидов RbNiF_3 имеет структуру, аналогичную гексагональной модификации BaTiO_3 [1, 2], и обладает большим спонтанным магнитным моментом при температурах ниже 139° K [3-5]. По данным, которые имеются в настоящее время, RbNiF_3 ниже T_c является ферримагнетиком с двумя неэквивалентными магнитными подрешетками. Однако характер обменных взаимодействий, детали кристаллической и магнитной структуры RbNiF_3 остаются до сих пор не выясненными. Полезную информацию об этом могут дать исследования методом ядерного магнитного резонанса. Оказывается, что структура RbNiF_3 такова, что измерения локальных магнитных полей на ядрах F позволяют изучить температурный ход намагниченностей отдельных подрешеток. Это особенно интересно потому, что в литературе отсутствуют подобные экспериментальные результаты для ферримагнетиков при температурах выше T_c . Кроме того, RbNiF_3 вызывает большой интерес, так как он прозрачен в оптическом диапазоне.

В настоящей работе проведены экспериментальные исследования и дан теоретический анализ температурной зависимости намагниченностей подрешеток в парамагнитной области в монокристалле RbNiF_3 . Определены углы связей $\text{Ni}-\text{F}-\text{Ni}$, устанавливающие характер обменных взаимодействий между ионами Ni^{2+} , и вычислены величины спиновой плотности в электронных оболочках ионов фтора.¹

1. Описание структуры кристалла и методики

Существенной особенностью структуры RbNiF_3 (пространственная группа D_{6h}^4) является то, что ионы фтора, занимающие позиции h и k , образуют сдвоенные октаэдры с общей гранью и октаэдры с общей вершиной (рис. 1). Внутри этих октаэдров находятся ионы никеля в позициях f или a соответственно.

¹ Некоторые предварительные результаты исследований ЯМР фтора в RbNiF_3 были опубликованы ранее [6, 7].

Способ приготовления монокристалла RbNiF_3 изложен в [4]. Образец имел форму неправильной пирамиды с основанием в виде ромба $6 \times 4 \text{ мм}^2$ и высотой около 6 мм. Исследование спектра ЯМР проводилось

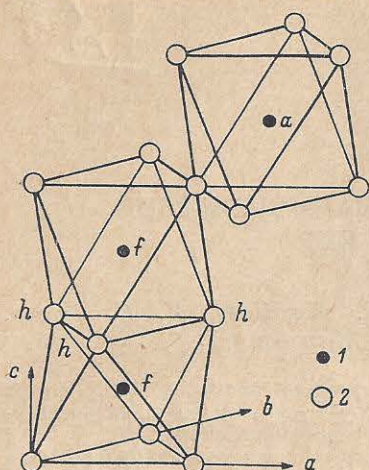


Рис. 1. Элемент структуры RbNiF_3 .

1 — Ni^{2+} , 2 — F. Индексом h обозначены ионы фтора в позиции h , остальные ионы фтора (без индексов) занимают позиции k .

на несколько усовершенствованной установке, описанной в [8, 9]. Ориентация образца в магнитном поле осуществлялась грубо по внешней гранке кристалла и более точно по виду спектра ЯМР. Например, при совпадении направлений внешнего магнитного поля и оси симметрии кристалла (ось c) должны наблюдаться всего две линии ЯМР в соответствии с двумя кристаллографически неэквивалентными положениями ионов фтора.

2. Результаты эксперимента

В этом разделе излагаются результаты исследований угловых и температурных зависимостей сдвигов линии ЯМР F^{19} в монокристалле RbNiF_3 . Эти сдвиги обусловлены локальными магнитными полями ΔH_m ($m = k, h$, где k и h — индексы позиций фтора), создаваемыми парамагнитными ионами никеля. Локальное поле складывается из изотропной (ΔH_{ms}) и анизотропной (ΔH_{mp}) частей

$$\Delta H_m = \Delta H_{ms} + \Delta H_{mp}. \quad (1)$$

Угловая зависимость ΔH_{mp} в данном случае описывается следующей формулой

$$\Delta H_{mp} = \sum_{n=1}^{n_0} \Delta H_{\perp mn} (3 \cos^2 \vartheta_{mn} - 1). \quad (2)$$

Здесь каждый член суммы представляет собой анизотропное взаимодействие ядра фтора с одним n -м ионом никеля; ϑ_{mn} — угол между направлением внешнего магнитного поля H_0 и вектором F—Ni ; $\Delta H_{\perp mn}$ — некоторый коэффициент. Ограничимся учетом только двух ближайших ионов никеля, так что $n_0 = 2$.

Параметры ΔH_{ms} и ΔH_{mp} могут быть найдены из угловой зависимости спектра ЯМР, наблюдаемой на опыте.

Удобно вместо ϑ_{mn} ввести угол φ_m , характеризующий ориентацию кристалла в магнитном поле при вращении вокруг некоторой оси. Для двух осей вращения, перпендикулярных H_0 , мы рассчитали зависимость ΔH_{mp} от φ_m .

1) Ось вращения совпадает с осью c

$$\Delta H_{mp} = B_m \Delta H_{\perp m} + C_m \Delta H_{\perp m} \cos(2\varphi_m + \pi - \psi). \quad (3)$$

Здесь φ_m — угол между направлением H_0 и осью (110); ψ принимает значения $0, \frac{2\pi}{3}, \frac{4\pi}{3}$ для разных, но кристаллографически эквивалентных положений ядер фтора;

$$\left. \begin{aligned} B_m &= \frac{3}{2} \sin^2 \vartheta'_m - 1, \\ C_m &= \frac{3}{2} \sin^2 \vartheta'_m, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

где $\vartheta'_m = \vartheta'_{mn}$ — угол между осью c и вектором F—Ni .

2) Ось вращения перпендикулярна плоскости ac , φ_m — угол между H_0 и осью c . Тогда

$$\Delta H_h = \Delta H_{hs} + B_h \Delta H_{\perp h} + C_h \Delta H_{\perp h} \cos 2\varphi_h, \quad (5)$$

где

$$B_h = 1 - 3 \sin^2 \vartheta'_h \sin^2 \psi,$$

$$C_h = 3(1 - \text{tg}^2 \vartheta'_h \cos^2 \psi) \cos^2 \vartheta'_h,$$

и

$$\Delta H_k = \Delta H_{ks} + B_k \Delta H_{\perp k} + C_k \Delta H_{\perp k} \cos (2\varphi_k + \alpha),$$

где

$$\left. \begin{aligned} B_k &= \frac{1}{2}(1 - 3 \sin^2 \vartheta'_k \sin^2 \psi), \\ C_k &= \frac{3}{2}(1 - \sin^2 \vartheta'_k \sin^2 \psi), \\ \text{tg } \alpha &= \frac{1}{2}(\text{ctg } \vartheta'_k \sec \psi - \text{tg } \vartheta'_k \cos \psi), \\ \psi &= \frac{\pi}{6}, \quad -\frac{\pi}{2}, \quad \frac{5}{6}\pi. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

На рис. 2 и 3 сплошными линиями изображены кривые, построенные по этим формулам при значениях параметров, обеспечивающих наилучшее совпадение их с экспериментом.

Приведем средние значения этих параметров

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_{hs} &= (100 \pm 5) \text{ гс}, & \Delta H_{ks} &= (53 \pm 2) \text{ гс}, \\ \Delta H_{\perp h} &= (46 \pm 2) \text{ гс}, & \Delta H_{\perp k} &= (20 \pm 2) \text{ гс}, \\ \vartheta'_h &= (45 \pm 2)^\circ, & \vartheta'_k &= (58 \pm 2)^\circ. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Отсюда видно, что угол связи $\text{Ni}(f)\text{—F}(h)\text{—Ni}(f)$ равен $(90 \pm 4)^\circ$. Заметим, что при выводе формулы (6) мы считали угол связи $\text{Ni}(f)\text{—F}(k)\text{—Ni}(a)$ равным 180° . Удовлетворительное совпадение расчетных угловых зависимостей с наблюдаемыми говорит о справедливости этого предположения, хотя точность определения этого угла таким путем не лучше чем $\pm 10^\circ$.

Кроме того, были исследованы угловые зависимости, соответствующие вращению кристалла вокруг оси (110). Описывающие их параметры совпадают в пределах погрешности с указанными величинами (7).

На рис. 4 изображена температурная зависимость сдвигов линии ЯМР при $H_0 \parallel c$. Экспериментально наблюдаемые величины ΔH_k и ΔH_h в этом случае равны

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_k &= \Delta H_{ks} - 0.1 \Delta H_{\perp k}, \\ \Delta H_h &= \Delta H_{hs} + 0.5 \Delta H_{\perp h}. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Исследование температурных зависимостей при других ориентациях кристалла показало, что $\Delta H_{\perp k}$ от T существенно не зависит, поэтому можно считать, что во всем исследованном интервале температур, кроме, может быть, самых низких, $0.1 \Delta H_{\perp k} \approx 2$ гс. Можно принять, что ΔH_{hs} и $\Delta H_{\perp h}$ зависят от T одинаковым образом, и тогда нетрудно построить зависимость ΔH_{hs} от T .

3. Интерпретация результатов

1. В парамагнитных кристаллах локальные поля на ядрах обусловлены сверхтонким и диполь-дипольным взаимодействием магнитных моментов ядер и электронных оболочек парамагнитных ионов [10, 11].

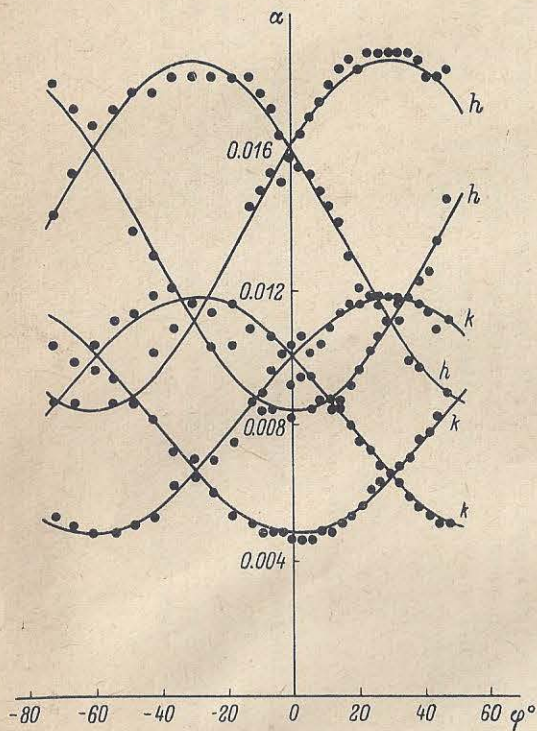


Рис. 2. Зависимость $\alpha = \frac{\Delta H_m}{H_0}$ от φ при вращении кристалла вокруг оси c .
Здесь и на рис. 3 частота ЯМР $f=25.7$ Мгц, $T=293^\circ$ К.

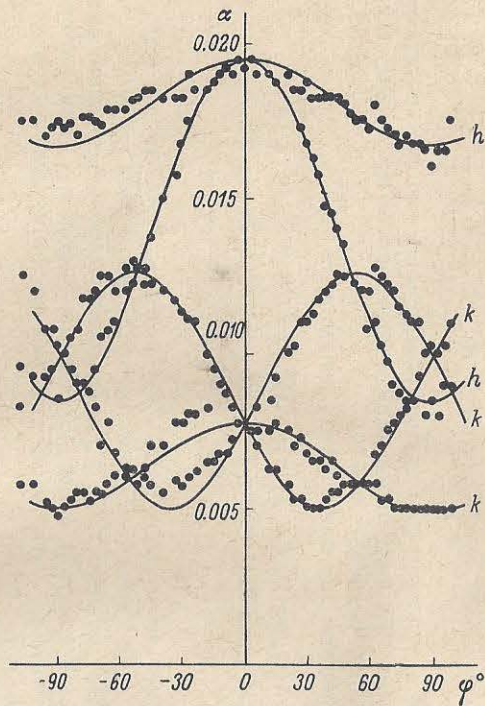


Рис. 3. Зависимость $\alpha = \frac{\Delta H_m}{H_0}$ от φ при вращении кристалла вокруг оси, перпендикулярной плоскости ac .

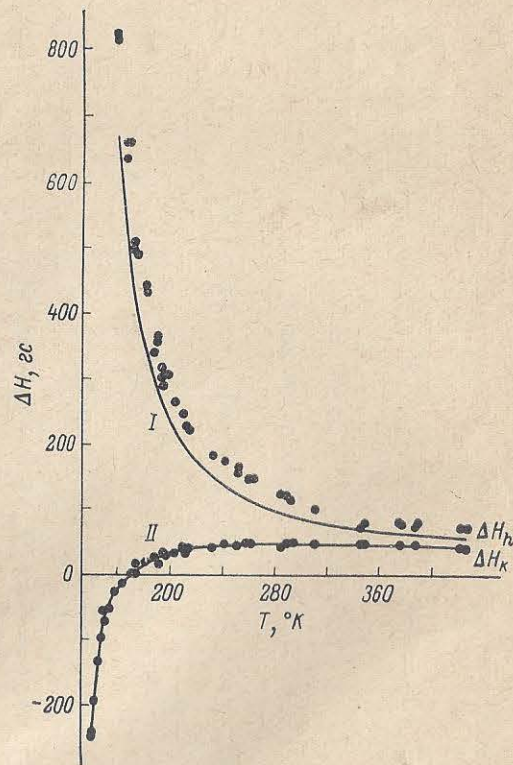


Рис. 4. Температурная зависимость локальных магнитных полей ΔH_h и ΔH_k на ядрах F^{19} в $RbNiF_3$ при $f_0=25.7$ Мгц.
Сплошными линиями показаны температурные зависимости ΔH_{hs} (кривая I) и ΔH_{hs} (кривая II), рассчитанные по формулам (8).

Вклад в сверхтонкое взаимодействие с ядрами фтора практически полностью определяется двумя ближайшими ионами никеля. Оценки показывают, что этим же приближением можно ограничиться и при рассмотрении диполь-дипольного взаимодействия. Тогда для параметров $\Delta H_{ms,p}$ справедливы следующие выражения

$$\Delta H_{hs} = \left(-\frac{1}{\gamma \hbar} \right) 2A_{hs}^f \langle S_z^f \rangle, \quad (9)$$

$$\Delta H_{ks} = \left(-\frac{1}{\gamma \hbar} \right) (A_{ks}^f \langle S_z^f \rangle + A_{ks}^a \langle S_z^a \rangle), \quad (10)$$

$$\Delta H_{\perp m} = \Delta H_{\perp m}^D + \Delta H_{\perp m}^{\text{CTB}}, \quad (11)$$

где

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_{\perp h}^D &= 2 \frac{\langle \mu^f \rangle}{r^3}, \quad \Delta H_{\perp k}^D = \frac{\langle \mu^f \rangle}{r_{kf}^3} + \frac{\langle \mu^a \rangle}{r_{ka}^3}, \\ \Delta H_{\perp h}^{\text{CTB}} &= \left(-\frac{1}{\gamma \hbar} \right) 2A_{hp}^f \langle S_z^f \rangle, \\ \Delta H_{\perp h}^{\text{CTB}} &= \left(-\frac{1}{\gamma \hbar} \right) (A_{kp}^f \langle S_z^f \rangle + A_{kp}^a \langle S_z^a \rangle). \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

Здесь A_{ml}^i — константы сверхтонкого (изотропного A_{ms}^i и анизотропного A_{mp}^i) взаимодействий (СТВ); $\langle S_z^i \rangle$ — термодинамические средние значения спинов ионов никеля в позиции i ; $\langle \mu^i \rangle$ — магнитные моменты ионов Ni^{2+} , которые принимаются за точечные диполи; r_{mi} — расстояния между соответствующими ядрами фтора и никеля, γ — гиромагнитное отношение ядра.

2. Нашей задачей является расчет констант A_{ml}^i и температурных зависимостей $\langle S_z^i \rangle$ по измеренным величинам ΔH . Для этого будем придерживаться следующей схемы. Вычислим вначале константы изотропного СТВ A_{ms}^i и температурный ход $\langle S_z^i \rangle$, затем рассчитаем ΔH^D и после этого найдем константы A_{mp}^i .

На первом этапе необходимо соотношения (9), (10) дополнить данными о температурно зависимой части χ_m молярной парамагнитной восприимчивости

$$\chi_m = - \frac{g^2 [2 \langle S_z^f \rangle + \langle S_z^a \rangle] N}{3H_0}. \quad (13)$$

Здесь g и β — g -фактор ($g = 2.35$ [5]) и магнетон Бора соответственно, N — число Авогадро. При этом для каждой температуры имеется три уравнения (9), (10), (13) для определения пяти неизвестных. Как обычно, константы СТВ считаем не зависящими от температуры.

Структура этих уравнений такова, что можно однозначно вычислить A_{ks}^a , а для определения A_{hs}^f , A_{ks}^f и температурных зависимостей $\langle S_z^f \rangle$, $\langle S_z^a \rangle$ требуется ввести одно дополнительное условие.

Наиболее простым является предположение о равенстве двух констант сверхтонкого взаимодействия.

Вообще говоря, можно было бы принять одно из следующих условий $A_{hs}^f = A_{ks}^f$, $A_{ks}^f = A_{ks}^a$ или $A_{ks}^f = A_{ks}^a$. Однако разумные (близкие к обычно наблюдаемым) значения констант и непротиворечивое описание экспериментальных результатов могут быть достигнуты только при условии $A_{hs}^f = A_{ks}^f$. Используя это дополнительное соотношение, найдем следующие значения констант изотропного СТВ

$$\left. \begin{aligned} A_{ks}^a &= (41 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}, \\ A_{hs}^f &= A_{ks}^f = (34 \pm 2) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

и рассчитываем температурные зависимости $\langle S_z^f \rangle$ и $\langle S_z^a \rangle$.

На рис. 5 построены температурно зависимые части намагниченностей подрешеток

$$\langle\langle \mu_T^f \rangle\rangle = -g\beta \langle\langle S_z^f \rangle\rangle \text{ и } \langle\langle \mu_T^a \rangle\rangle = -g\beta \langle\langle S_z^a \rangle\rangle.$$

Указанные в (14) значения погрешностей обусловлены лишь статистическим разбросом экспериментальных данных и не связаны со сделанными выше допущениями.

Для расчета дипольных полей необходимо знание межатомных расстояний. Учитывая сходство структур и близкие значения параметров элементарной ячейки для RbNiF_3 и гексагональной модификации BaTiO_3 , принимаем значение межатомных расстояний такими же, как в BaTiO_3

$$r_{hf} = r_{ha} \approx r_{kf} \approx 2\text{\AA}.$$

Магнитный момент

$$\langle\langle \mu^i \rangle\rangle = -g\beta \langle\langle S_z^i \rangle\rangle + \delta,$$

где δ — температурно независимая поправка к намагниченности иона, обусловленная парамагнетизмом Ван-Флека. Используя вычисленные значения $\langle\langle S_z \rangle\rangle$ (рис. 5) и δ из [3], получим при $T = 280^\circ \text{K}$

$$\Delta H_{\perp h} = 11.2 \text{ Гс}, \quad A_{hp}^f = (12 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}. \quad (15)$$

3. Следуя обычной методике [12] и пренебрегая искажениями фтористых октаэдров, рассчитываем далее спиновые плотности для $2s$ - и $2p$ -оболочек фтора.

Для ионов k

$$f_{ks} = \frac{(A_{ks}^f + A_{ks}^a) S}{a_{2s}} = 0.50/\circ, \quad (16)$$

для ионов h

$$\begin{cases} f_{hs} = \frac{A_{hs}^f \cdot 2S}{a_{2s}} = 0.450/\circ, \\ f_{hp} = \frac{A_{hp}^f \cdot 2S}{a_{2p}} = 5.60/\circ. \end{cases} \quad (17)$$

Здесь $a_{2s} = 1.503 \text{ см}^{-1}$, $a_{2p} = 0.0429 \text{ см}^{-1}$ [10] и $S = 1$ — спин иона Ni^{2+} .

Заметим, что в последней строке (17) спиновая плотность f_p относится к двум взаимно перпендикулярным $2p^{1,11}$ орбитам иона фтора, т. е. $f_p = f_p^I = f_p^{II}$ (рис. 6). Дело в том, что благодаря 90° -связи $\text{Ni}(f) - \text{F}(h) - \text{Ni}(f)$ взаимодействие e_g орбит $\text{Ni}(f)^I$ и $\text{Ni}(f)^{II}$ происходит с ортогональными $2p$ -орбитами фтора.

Отметим необычно большое значение спиновых плотностей f_p^I и f_p^{II} по сравнению с значениями $f_p \approx 40/\circ$, обычно наблюдаемыми при 180° -связях $\text{Ni} - \text{F} - \text{Ni}$, когда оба иона никеля взаимодействуют с одной и той же $2p$ -орбитой фтора [10, 11].

4. Обсудим температурную зависимость намагниченности подрешеток, изображенную на рис. 5.

Намагниченность подрешетки f имеет обычную температурную зависимость, в то же время магнитный момент подрешетки a уменьшается при понижении температуры и даже изменяет свой знак вблизи 280°K . Этот результат, полученный из данных по ЯМР, показывает, что в RbNiF_3 выше T_c во внешнем магнитном поле существуют две противоположно направленных магнитных подрешетки.²

² Следует подчеркнуть, что этот вывод не зависит от условия равенства $A_{hs}^f = A_{ks}^f$, принятого выше.

$\equiv I(r_f - r_a)$ — обменный интеграл между ионами с координатами r_f и r_a , причем r_f — координаты ионов подрешетки f , r_a — подрешетки a , b_s^{-1} — функция, обратная функции Бриллюэна

$$b_s(x) = \left(S + \frac{1}{2}\right) \operatorname{cth}\left(S + \frac{1}{2}\right)x - \frac{1}{2} \operatorname{cth} \frac{x}{2}.$$

В интересующей нас парамагнитной области $\langle\langle S_z^f \rangle\rangle$, $\langle\langle S_z^a \rangle\rangle \sim H_0$. Поле H_0 будем предполагать слабым настолько, что в разложении B_s^{-1} по $\frac{\langle\langle S_z^f \rangle\rangle}{S}$, $\frac{\langle\langle S_z^a \rangle\rangle}{S}$ в уравнениях (18) можно ограничиться первым членом. Тогда

$$\left. \begin{aligned} \left[\mathcal{J}_{11} - \frac{3kT}{S(S+1)} \right] \langle\langle S_z^f \rangle\rangle + \mathcal{J}_{12} \langle\langle S_z^a \rangle\rangle &= g\beta H_0, \\ \mathcal{J}_{21} \langle\langle S_z^f \rangle\rangle + \left[\mathcal{J}_{22} - \frac{3kT}{S(S+1)} \right] \langle\langle S_z^a \rangle\rangle &= g\beta H_0, \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

откуда

$$\left. \begin{aligned} \langle\langle S_z^f \rangle\rangle &= -\frac{S(S+1)}{3} \frac{g\beta H_0}{k} \left[\frac{1-a}{T-T_+} + \frac{1+a}{T-T_-} \right], \\ \langle\langle S_z^a \rangle\rangle &= -\frac{S(S+1)}{3} \frac{g\beta H_0}{k} \left[\frac{1-b}{T-T_+} + \frac{1+b}{T-T_-} \right], \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

где

$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{|\mathcal{J}_{12}| + \mathcal{J}_-}{\sqrt{\mathcal{J}_+^2 + \mathcal{J}_{12}\mathcal{J}_{21}}}, \quad b = \frac{|\mathcal{J}_{21}| - \mathcal{J}_-}{\sqrt{\mathcal{J}_+^2 + \mathcal{J}_{12}\mathcal{J}_{21}}}, \\ \mathcal{J}_\pm &= \frac{\mathcal{J}_{22} \pm \mathcal{J}_{11}}{2}, \quad T_\pm = \frac{S(S+1)}{3} [\mathcal{J}_+ \pm \sqrt{\mathcal{J}_+^2 + \mathcal{J}_{12}\mathcal{J}_{21}}], \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

а $T = T_c$ — температура Кюри. В антиферромагнетиках $\mathcal{J}_{12} = \mathcal{J}_{21}$, $\mathcal{J}_- = 0$, поэтому $a = b = 1$ и всегда $-\langle\langle S_z^f \rangle\rangle \geq 0$, $-\langle\langle S_z^a \rangle\rangle \geq 0$. В ферромагнетиках $n_f \mathcal{J}_{12} = n_a \mathcal{J}_{21}$ (напомним, что n_f и n_a — числа ионов в подрешетках f и a соответственно). Предполагая $n_f > n_a$, из (20) и (21) получим выражение для температуры T_0 , при которой $\langle\langle S_z^a \rangle\rangle = 0$,

$$T_0 = \frac{S(S+1)}{3} [\mathcal{J}_{11} + |\mathcal{J}_{21}|], \quad \frac{T_0}{T_c} = \frac{\mathcal{J}_{11} + |\mathcal{J}_{21}|}{\mathcal{J}_+ + \sqrt{\mathcal{J}_+^2 + \mathcal{J}_{21}\mathcal{J}_{12}}}. \quad (22)$$

Если пренебречь взаимодействием внутри подрешеток ($\mathcal{J}_{11} = \mathcal{J}_{21} = 0$), то выражение (22) упрощается и

$$\frac{T_0}{T_c} = \sqrt{\frac{n_f}{n_a}}. \quad (23)$$

В RbNiF_3 при учете взаимодействия только между ближайшими соседями $\mathcal{J}_{11} = 3\mathcal{J}_\perp$, $\mathcal{J}_{12} = 3\mathcal{J}_\parallel$, $\mathcal{J}_{21} = 6\mathcal{J}_\parallel$, $\mathcal{J}_{22} = 0$, где $\mathcal{J}_\perp$ и $\mathcal{J}_\parallel$ — обменные интегралы для 90° и 180°-взаимодействия ионов никеля через h и k ионы фтора (см. рис. 1). Следовательно, в RbNiF_3

$$\frac{T_0}{T_c} = 2 \frac{1 + 2K}{1 + \sqrt{1 + 8K^2}}, \quad K = \frac{\mathcal{J}_\parallel}{\mathcal{J}_\perp}. \quad (24)$$

Отношение $\frac{T_0}{T_c}$ равно единице только при $K = 0$, т. е. $\langle\langle S_z^a \rangle\rangle$ не обращается в нуль при отсутствии взаимодействия между подрешетками. При любом другом K из (24) получаем $T_0 > T_c$. Максимальное значение $\frac{T_0}{T_c} = 1.5$ соответствует $K = 1$, и при изменении K от $1/2$ до 2 отно-

$\equiv I(r_f - r_a)$ — обменный интеграл между ионами с координатами r_f и r_a , причем r_f — координаты ионов подрешетки f , r_a — подрешетки a , b_s^{-1} — функция, обратная функции Бриллюэна

$$b_s(x) = \left(S + \frac{1}{2}\right) \text{cth} \left(S + \frac{1}{2}\right) x - \frac{1}{2} \text{cth} \frac{x}{2}.$$

В интересующей нас парамагнитной области $\langle\langle S_z^f \rangle\rangle$, $\langle\langle S_z^a \rangle\rangle \sim H_0$. Поле H_0 будем предполагать слабым настолько, что в разложении B_s^{-1} по $\frac{\langle\langle S_z^f \rangle\rangle}{S}$, $\frac{\langle\langle S_z^a \rangle\rangle}{S}$ в уравнениях (18) можно ограничиться первым членом. Тогда

$$\left. \begin{aligned} \left[\mathcal{J}_{11} - \frac{3kT}{S(S+1)} \right] \langle\langle S_z^f \rangle\rangle + \mathcal{J}_{12} \langle\langle S_z^a \rangle\rangle &= g\beta H_0, \\ \mathcal{J}_{21} \langle\langle S_z^f \rangle\rangle + \left[\mathcal{J}_{22} - \frac{3kT}{S(S+1)} \right] \langle\langle S_z^a \rangle\rangle &= g\beta H_0, \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

откуда

$$\left. \begin{aligned} \langle\langle S_z^f \rangle\rangle &= -\frac{S(S+1)}{3} \frac{g\beta H_0}{k} \left[\frac{1-a}{T-T_+} + \frac{1+a}{T-T_-} \right], \\ \langle\langle S_z^a \rangle\rangle &= -\frac{S(S+1)}{3} \frac{g\beta H_0}{k} \left[\frac{1-b}{T-T_+} + \frac{1+b}{T-T_-} \right], \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

где

$$\left. \begin{aligned} a &= \frac{|\mathcal{J}_{12}| + \mathcal{J}_-}{\sqrt{\mathcal{J}_+^2 + \mathcal{J}_{12}\mathcal{J}_{21}}}, \quad b = \frac{|\mathcal{J}_{21}| - \mathcal{J}_-}{\sqrt{\mathcal{J}_+^2 + \mathcal{J}_{12}\mathcal{J}_{21}}}, \\ \mathcal{J}_\pm &= \frac{\mathcal{J}_{22} \pm \mathcal{J}_{11}}{2}, \quad T_\pm = \frac{S(S+1)}{3} [\mathcal{J}_+ \pm \sqrt{\mathcal{J}_+^2 + \mathcal{J}_{12}\mathcal{J}_{21}}], \end{aligned} \right\} \quad (21)$$

а $T = T_c$ — температура Кюри. В антиферромагнетиках $\mathcal{J}_{12} = \mathcal{J}_{21}$, $\mathcal{J}_- = 0$, поэтому $a = b = 1$ и всегда $-\langle\langle S_z^f \rangle\rangle \geq 0$, $-\langle\langle S_z^a \rangle\rangle \geq 0$. В ферромагнетиках $n_f \mathcal{J}_{12} = n_a \mathcal{J}_{21}$ (напомним, что n_f и n_a — числа ионов в подрешетках f и a соответственно). Предполагая $n_f > n_a$, из (20) и (21) получим выражение для температуры T_0 , при которой $\langle\langle S_z^a \rangle\rangle = 0$,

$$T_0 = \frac{S(S+1)}{3} [\mathcal{J}_{11} + |\mathcal{J}_{21}|], \quad \frac{T_0}{T_c} = \frac{\mathcal{J}_{11} + |\mathcal{J}_{21}|}{\mathcal{J}_+ + \sqrt{\mathcal{J}_+^2 + \mathcal{J}_{12}\mathcal{J}_{21}}}. \quad (22)$$

Если пренебречь взаимодействием внутри подрешеток ($\mathcal{J}_{11} = \mathcal{J}_{22} = 0$), то выражение (22) упрощается и

$$\frac{T_0}{T_c} = \sqrt{\frac{n_f}{n_a}}. \quad (23)$$

В RbNiF_3 при учете взаимодействия только между ближайшими соседями $\mathcal{J}_{11} = 3\mathcal{J}_\perp$, $\mathcal{J}_{12} = 3\mathcal{J}_\parallel$, $\mathcal{J}_{21} = 6\mathcal{J}_\parallel$, $\mathcal{J}_{22} = 0$, где $\mathcal{J}_\perp$ и $\mathcal{J}_\parallel$ — обменные интегралы для 90 и 180°-взаимодействия ионов никеля через h и k ионы фтора (см. рис. 1). Следовательно, в RbNiF_3

$$\frac{T_0}{T_c} = 2 \frac{1 + 2K}{1 + \sqrt{1 + 8K^2}}, \quad K = \frac{\mathcal{J}_\parallel}{\mathcal{J}_\perp}. \quad (24)$$

Отношение $\frac{T_0}{T_c}$ равно единице только при $K = 0$, т. е. $\langle\langle S_z^a \rangle\rangle$ не обращается в нуль при отсутствии взаимодействия между подрешетками. При любом другом K из (24) получаем $T_0 > T_c$. Максимальное значение $\frac{T_0}{T_c} = 1.5$ соответствует $K = 1$, и при изменении K от $1/2$ до 2 отно-

шение $\frac{T_0}{T_c}$ изменяется менее, чем на 2%, т. е. отношение T_0/T_c практически не зависит от $\frac{\mathcal{J}_{11}}{\mathcal{J}_{12}}$ и равно 1.5. Это качественно согласуется с экспериментом: $\left(\frac{T_0}{T_c}\right)_{\text{экс.}} = 2.0$.

5. Обсуждение

Приведенные выше экспериментальные данные об угловых зависимостях спектров ЯМР приводят к заключению о наличии 90- и 180°-связей $\text{Ni}-\text{F}-\text{Ni}$ в RbNiF_3 . Это делает RbNiF_3 весьма удобным объектом для сопоставления теории сверхобменного взаимодействия с экспериментом.

Как следует из работ Андерсона [14], 90- и 180°-конфигурации $\text{Ni}-\text{F}-\text{Ni}$ приводят соответственно к ферро- и антиферромагнитному взаимодействию между ионами Ni^{2+} .

Это представление о характере обменных взаимодействий находится в хорошем согласии с выводом о существовании противоположно направленных подрешеток a и f в RbNiF_3 , поскольку такая взаимная ориентация может быть только при наличии антиферромагнитного взаимодействия между a - и f -подрешетками. Представление о ферромагнитном взаимодействии между ионами внутри f -подрешетки также согласуется с нашими результатами. Однако эти выводы не исключают возможной неколлинеарной магнитной структуры ниже T_c , а только указывают на характер доминирующих обменных взаимодействий.

Важно отметить, что диапазон температур, где существуют противоположно направленные подрешетки, как показывают теоретические расчеты, в первую очередь определяется различным числом магнитных ионов в разных подрешетках RbNiF_3 , а не соотношением обменных интегралов. Поскольку этот эффект связан с неэквивалентностью подрешеток и является, таким образом, специфическим для ферримагнетиков, то он должен отсутствовать в идеальных антиферромагнетиках, где имеется полная эквивалентность подрешеток, например, в KNiF_3 , RbMnF_3 или KMnF_3 . Действительно, в этих кристаллах подобных эффектов не наблюдалось.

Обращает на себя внимание расхождение между теоретическими и экспериментальными значениями температуры T_0 , при которой намагниченность подрешетки a обращается в нуль. Это расхождение ($T_{0\text{экс.}} = 280^\circ \text{K}$, $T_{0\text{расч.}} = 210^\circ \text{K}$) лежит за пределами возможной ошибки эксперимента и не может быть устранено никаким разумным выбором параметров расчета — обменных интегралов $\mathcal{J}_{12}$, $\mathcal{J}_{11}$, $\mathcal{J}_{22}$. Это дает нам основание полагать, что указанное расхождение связано с ограниченностью теории молекулярного поля, которая качественно правильно описывает явления, но не учитывает влияния ближнего магнитного порядка.

Авторы благодарят П. П. Сырникова за приготовление монокристаллов.

Литература

- [1] W. V. Rudorf, J. Kandler, D. Babel. Zs. Anorg. Allg. Chem., 377, 261, 1962.
- [2] R. D. Burbank, H. T. Evans. Acta cryst., 1, 330, 1948.
- [3] Г. А. Смоленский, В. М. Юдин, П. П. Сырников, А. Б. Шерман. ФТТ, 8, 2965, 1966.
- [4] Г. А. Смоленский, В. М. Юдин, П. П. Сырников, А. Б. Шерман. Письма в редакцию ЖЭТФ, 3, 446, 1966.
- [5] M. W. Shafer, T. R. McGuire, B. E. Argyle, G. J. Fan. Appl. Phys. Lett., 10, 202, 1967.
- [6] М. П. Петров, Г. А. Смоленский, П. П. Сырников. ФТТ, 7, 3689, 1965.

- [7] G. A. Smolenskyi, M. P. Petrov, V. V. Moskalev, V. S. Kaspe-
rovich, E. V. Zhirnova. Phys. Lett., 25A, 519, 1967.
- [8] Н. М. Александров, В. В. Москалев. Вестн. ЛГУ, № 16, 16, 1958.
- [9] Н. М. Александров, В. В. Москалев. Сб. «Ядерный магнитный
резонанс». Изд. ЛГУ, 132, 1965.
- [10] R. G. Shulman, S. Sugano. Phys. Rev., 121, 506, 1963.
- [11] М. П. Петров, Г. А. Смоленский. ЖЭТФ, 50, 872, 1966.
- [12] E. Keffer, T. Oguchi, W. O'Sullivan, I. Jamashita. Phys. Rev.,
115, 1553, 1959.
- [13] С. В. Тябликов. Методы квантовой теории магнетизма. Изд. «Наука»,
М., 1965.
- [14] P. W. Anderson. Sol. St. Phys., 14, 99, 1963.

Институт полупроводников
АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
18 октября 1967 г.